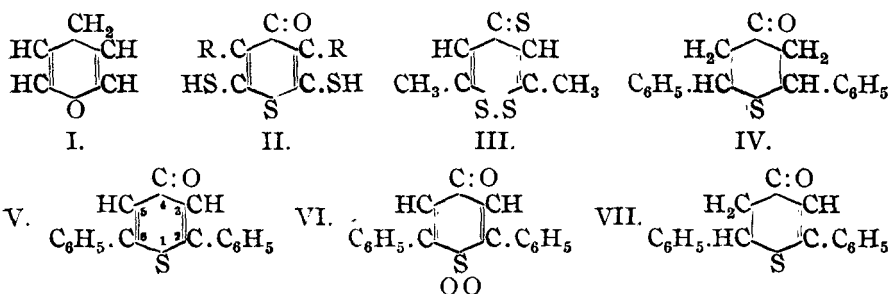


300. F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch: Über 1-Thiopyrone und 1-Thiopyranone¹⁾; Beiträge zum Pyron-Problem.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Aus Gründen, die in den übrigen Abhandlungen dieser Reihe genannt sind, hatten wir ein erhebliches Interesse daran, nicht-kondensierte ringgeschwefelte Pyrone sowie auch ihre Tetrahydroderivate kennen zu lernen. Derartige Stoffe waren bisher so gut wie unbekannt; ihre einzigen Vertreter waren 2,6-Dithiole vom Typus II, welche Apitzsch²⁾ aus symmetrisch disubstituierten Acetonen, $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$, mit Schwefelkohlenstoff und Alkali erhielt. Auch wenn man die Konstitution II für diese Stoffe als gesichert betrachtet, so drücken doch jedenfalls die beiden Mercaptogruppen der ganzen Molekel derart ihren Stempel auf, daß über die Funktion des Ring-Schwefels aus ihnen nicht viel zu erfahren ist. Angaben von Apitzsch, nach denen in einem Falle durch Reduktion eine Abspaltung der Mercaptogruppen und Hydrierung des Ringes in geringer Ausbeute erreicht wird, waren bei uns nicht reproduzierbar und bedürfen wohl noch der Nachprüfung. Wir sahen uns daher nach Methoden um, die zu funktionell einfacheren Stoffen der gesuchten Art führen. Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Aceton-dioxalester führte zu anderen, allerdings für unser Gesamtziel nicht minder wichtigen Ergebnissen³⁾. Aus Diacetyl-aceton erhielten wir in Benzol-Lösung mit Phosphorpentasulfid einen orangefarbenen Stoff, der nach Analyse und Molekelgewicht durch Ersatz aller drei Sauerstoffatome durch Schwefel entstanden ist. Da die Existenz eines monomolekularen Trithio-diacetylacetons als ausgeschlossen gelten kann, so nehmen wir vorläufig an, daß es sich um ein cyclisches Disulfid der Formel III handelt; nähere Untersuchung steht noch aus.



Zum Ziele führte die einfache Einlagerung von Schwefelwasserstoff in α, α' -Diolefin-ketone, die wir bei Dibenzal-aceton, Benzal-mesityloxyd und Phoron durchgeführt haben. Zwar wirken Diolefin-

¹⁾ Zur Nomenklatur: Der Name „Pyran“ wird — leider — für den hypothetischen Stoff I gebraucht. Dessen Ketoderivat müßte dann „Pyranon“ genannt werden, heißt aber Pyron. Der Name „Pyranon“ ist also noch verfügbar; wir schlagen vor, ihn für das Tetrahydro-pyron zu benutzen, analog den Namen Chromon, Chromanon in der Benzopyron-Reihe. Dort ist der Name „Chroman“ auch mehrdeutig, wird aber wohl meist für den hydrierten Ring gebraucht, im Einklang mit „Chromanon“.

²⁾ H. Apitzsch, B. **41**, 4028 [1908].

³⁾ F. Arndt, P. Nachtwey, B. **56**, 2406 [1923].

keton und Schwefelwasserstoff in alkohol. Lösung nicht aufeinander ein, wohl aber, wenn man die Lösung ganz schwach alkalisch hält, was durch Zusatz einer Spur Alkali, Ammoniak oder besser von reichlich Natriumacetat erreicht wird. Beim Dibenzal-aceton wurde solche Einwirkung schon von E. Fromm⁴⁾ festgestellt, der aber in etwas stärker alkalischem Medium arbeitete und dabei, unter Mitwirkung der Ketogruppe, höher molekulare amorphe Stoffe erhielt, die bei unseren Versuchen vielleicht in den geringen harzigen Nebenprodukten enthalten sind. Unter den obigen Bedingungen entsteht aus Dibenzal-aceton glatt und in bester Ausbeute das farblose 2.6-Diphenyl-thiopyranon (IV). Aus Dibenzalaceton-tetrabromid erhielten wir mit alkohol. Natriumsulfid- oder -sulfhydrat-Lösung, unter gleichzeitiger Reduktionswirkung der letzteren, ebenfalls nur IV, nicht das Thiopyron V. Auf beiden Wegen erhielten wir aber nicht immer das gleiche Produkt, sondern zwei verschiedene, entweder höher schmelzende rhombische oder niedriger schmelzende trikline Krystalle von gleicher Zusammensetzung und Molekelgröße. Der höherschmelzende Stoff entsteht vorzugsweise bei geringer, der niedriger schmelzende bei etwas stärkerer Alkalität der Lösung. Da es sich bei der Einlagerung von Schwefelwasserstoff in Dibenzal-aceton um eine ganz glatte, eindeutige Reaktion handelt und da das Verhalten der beiden Stoffe, abgesehen von Schmelzpunkt und Krystallform, ganz gleich und durchaus mit Formel IV in Einklang ist, so müssen beide der Formel IV entsprechen. Der Unterschied im Schmelzpunkt bleibt bei allen Derivaten erhalten, welche noch den hydrierten Ring enthalten, so bei den Phenylhydrazonen, Sulfoxyden, Sulfonen und den Bromderivaten der letzteren; dagegen verschwindet er, sobald der Ring gesprengt oder dehydriert wird: So entsteht aus den beiden verschiedenen Sulfoxyden bzw. Sulfonen mit verdünntem Alkali in gleicher Weise Dibenzal-aceton; durch Dehydrierung der beiden Grundstoffe entsteht das gleiche 2.6-Diphenyl-1-thiopyron (V), durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus den beiden 3.5-dibromierten Sulfonen das gleiche Diphenyl-thiopyron-sulfon (VI). Hiernach besteht kein Zweifel, daß die beiden isomeren Reihen sich durch *cis*- bzw. *trans*-Stellung der Phenyle zu der Ebene des hydrierten Ringes unterscheiden, daß es sich also um einen analogen Stereoisomerie-Fall wie z. B. bei den Hydro-phthalsäuren handelt. Denn es ist klar, daß solche Stereoisomerie verschwinden muß, sobald der Ring dehydriert wird, einerlei, ob man die Formel V, bei der die Phenyle in der Ringebene liegen, als streng gültig betrachtet oder nicht. Ein direkter Übergang aus der einen stereoisomeren Reihe in die andere wurde in keinem Falle beobachtet.

Das Ringsystem IV ist gegen Laugen und Säuren, im Gegensatz zu den Ring-sauerstoff-Homologen⁵⁾, recht beständig, dagegen empfindlich gegen oxydierende Einflüsse. Kondensierbarkeit mit Benzaldehyd und *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin, die nach der Formel IV zu erwarten ist⁶⁾, zeigt sich zwar deutlich, doch bilden sich hochmolekulare, amorphe Produkte; allgemein nimmt bei Belastung der Stellungen 3 und 5 die Ungesättigtheit des ganzen Systems derart zu, daß das Ganze „resinophor“ wird, wie sich auch bei der

⁴⁾ E. Fromm und J. Mc Kee, B. 41, 3653 [1908].

⁵⁾ Petrenko-Kritschenko, B. 30, 2801 [1897]; J. pr. [2] 60, 150 [1899].

⁶⁾ Dibenzal-Verbindung des einfachen Pyranons: W. Borsche, B. 48, 684 [1915]; siehe aber dort S. 686.

Bromierung zeigt; siehe unten. Durch Oxydation mit Eisessig-Perhydrof entstehen in der Kälte direkt die Sulfone, die zunächst in Form von Additionsverbindungen mit Wasserstoffsperoxyd anfallen. Oxydation in der Hitze sprengt den Ring. Die Sulfoxyde erhält man durch Oxydation mit Brom in Äther in Gegenwart von Wasser oder in Eisessig in Gegenwart von Pyridin; mit Perhydrof gehen sie in die Sulfone über. Diese Sulfoxyde und Sulfone sind gegen Alkali sehr empfindlich und liefern damit glatt Dibenzalaceton, wobei der Schwefel zum Teil in Alkalisulfid, zum Teil in Sulfit oder Sulfat übergeht.

Die Einwirkung von Brom, welche ursprünglich den ersten Schritt von IV zu V bilden sollte, ist schwer zu kontrollieren. Zwar findet stets Bromwasserstoff-Entwicklung, also Substitution neben der Ketogruppe, statt; aber die schon erwähnte Verharzungsneigung bei Belastung dieser Stellen macht sich geltend, außerdem greift das Brom gleichzeitig am Ring-Schwefel an und sprengt dann den Ring. Man erkennt dies daran, daß bei Anwendung von mehr als 4 Atomen Brom glatt Dibenzalaceton-tetrabromid neben Schwefelbromid entsteht; auch mit 4 Atomen Brom bildet sich dieses oft zum Teil; sonst entstehen hochmolekulare, amorphe Massen. Unter äußerst zahlreichen kleinen Versuchen ist es uns dreimal mit der hochschmelzenden, einmal mit der niedriger schmelzenden Form von IV gelungen, in Chloroform ein wenig eines hydrotribromid-artigen Niederschlages zu erhalten, der aus wenig Alkohol schön gelbe, nunmehr halogen-freie Nadeln liefert. Wir hielten diesen Stoff auf Grund der Analyse zuerst für das gesuchte Thiopyron V; mit diesem ist es aber keineswegs identisch. Weitere Untersuchung war wegen der kleinen Menge nicht möglich; es konnte nur festgestellt werden, daß Brom an den Stoff im ersten Augenblick addiert wird, dann aber substituierend wirkt. Nach all diesem ist es wahrscheinlich, daß der gelbe Stoff das 2.6-Diphenyl-dihydro-1-thiopyron (VII) darstellt; eine wenigstens teilweise Dehydrierung muß erfolgt sein, da der Stoff aus beiden stereoisomeren Modifikationen von IV entsteht. Sichere analytische Unterscheidung von der Zusammensetzung V war bei den kleinen Mengen nicht möglich. Zahlreiche Versuche mit vielen im Schrifttum beschriebenen milden Bromierungsmethoden⁷⁾ ergaben aus IV keine greifbaren Produkte. Glatt gelingt dagegen die Brom-Substitution bei den Sulfonen von IV zu den beiden stereoisomeren 3.5-Dibrom-sulfonen; hier ist der Schwefel nicht mehr angreifbar und das ganze System weniger ungesättigt.

Die Dehydrierung von IV zu V gelingt mittels 4 Mol. Phosphorpentachlorid in Benzol-Lösung, also analog wie die des Flavanons zu Flavon nach Löwenbein⁸⁾ oder die des Chromanons zu Chromon⁹⁾. Jedoch bildet sich neben dem einfachen Diphenyl-1-thiopyron (V) auch ein 3-Monochlorderivat desselben, meist sogar letzteres überwiegend, so daß die Ausbeute an ersterem mäßig ist; beide werden auf Grund der langsameren Hydrolyse der Salze von V getrennt. Das Diphenyl-thiopyron (herkömmliche Formel: V) ist im Gegensatz zu VII vollkommen farblos und dem gewöhnlichen Diphenylpyron ähnlich, nur daß die Fluorescenz der Schwefelsäure-Lösung viel schwächer ist. In seinem Verhalten gegen Brom weicht es von dem schwefel-

⁷⁾ Gupta, Thorpe, Soc. **121**, 1896 [1922]; W. Steinkopf, A. **430**, 88 [1923]. Die Methode von Rosenmund und Kuhnhen, B. **56**, 2042 [1923], führt hier zu den Sulfoxyden.

⁸⁾ A. Löwenbein, B. **57**, 1515 [1924].

⁹⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

freien Diphenyl-pyron ab. Letzteres bildet bei Bromierung in Chloroform das früher beschriebene gelbe, brom-reiche Additionsprodukt, welches durch Brom-Abgabe in ein rotes, ziemlich unbeständiges Dibromid übergeht; dieses wird durch Erwärmen mit wasserfreiem Alkohol in das früher beschriebene orangefarbene Bis-Diphenylpyron-Hydrotribromid verwandelt. Bei dem Schwefel-Isologen wurde weder ein Tetrabromid noch ein Hydrotribromid erhalten, sondern in Chloroform, Eisessig oder Schwefelkohlenstoff stets ein rotes Dibromid, welches dem des Diphenyl-pyrons in mancher Hinsicht ähnlich, aber viel beständiger ist, z. B. aus absol. Alkohol krystallisiert werden kann; mit wasserhaltigem Alkohol in der Wärme wird der Ausgangsstoff zurückgebildet wie bei den roten Thioflavon-dibromiden. Die Frage der Konstitution der roten Dibromide soll auch hier, wie bei den Thiochromonen, vorläufig offen bleiben. Mit Hydroxylamin reagiert Diphenylthiopyron ebensowenig wie die schwefel-freien Pyrone. Dagegen läßt es sich in Dithio-diphenyl-pyron überführen, welches sich als Thioketon verhält und mit Hydroxylamin das Oxim von V liefert; siehe nächste Abhandlung.

Oxydation von V mit Eisessig-Perhydrol zum Sulfon VI erfolgt noch schwerer als bei den Thiochromonen und -flavonen. Dieses Sulfon ist intensiv gelb gefärbt, und zwar auch, wenn es aus dem farblosen 3,5-Dibrom-2,6-diphenylthiopyranon-sulfon durch Bromwasserstoff-Abspaltung mittels Pyridins dargestellt wird, was, nach den Erfahrungen in der Thiochromon-Reihe, die Eigenfarbe beweist. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Sulfon intensivste Halochromie, mit Hydroxylamin direkt ein Oxim. Das Sulfon des in 3 chlorierten Derivates ist etwas heller gelb und verhält sich ebenso. Diese Thiopyron-sulfone verhalten sich also in jeder Hinsicht als Diolefin-ketone entsprechend Formel VI; die SO_2 -Brücke wirkt hier geradezu bathochrom, während der Ring-Schwefel in V, ebenso wie der Ring-Sauerstoff im Diphenyl-pyron usw., die Diolefinketon-Eigenschaften aufhebt. Die Schlußfolgerungen, die sich aus allen diesen Tatsachen für das Problem der Pyrone und des Heteroring-Atoms ergeben, sollen erst später im Zusammenhang erörtert werden¹⁰⁾. Das Sulfon VI wird, im Gegensatz zu den Thioflavon-sulfonen, ebenfalls schon durch verdünnteste alkoholische Lauge gespalten, und zwar in Dibenzal-aceton und Schwefelsäure.

Beschreibung der Versuche.

Trithio-diacetylaceton-cyclo-disulfid (III, ?).

5 g Diacetyl-aceton in 100 ccm trockenem Benzol werden mit 10 g reinem gelbem Phosphorpentasulfid 1 Stde. am Rückfluß gekocht, die Benzol-Lösung heiß filtriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Alkohol, Eisessig oder Essigester krystallisiert. Orangefarbene Blättchen. Schmp. 183—184°; Schmelze tiefrot, Ausbeute 40 %.

¹⁰⁾ Man sieht, daß auch in wenig basischen Pyronen (deren 4-Thio-Derivate sich als Thio-ketone verhalten) das Heteroring-Atom nicht einfach als Brücke fungiert, wie die üblichen Formeln, z. B. V, angeben. In unserem ersten Beitrag zum Pyron-Problem, B. 57, 1903 [1924], war nur für ausgesprochen basische Pyrone (Dimethyl-pyron) eine Abweichung von der üblichen Formel, und zwar zugunsten der dort mit IV bezeichneten, angenommen worden. Nunmehr hat diese „Betain-Formel“ als Spezialfall einer allgemeineren Pyron-Theorie zu gelten, nach welcher das Heteroring-Atom sich in allen γ -Pyrone vielseitiger in den Ring einbaut, auch wenn dies nicht als innere Salzbildung erscheint.

0.0143, 0.0150 g Sbst. in 0.1796, 0.1058 g Campher: Δ 18.5°, 31.5°. $C_7H_8S_3$. Ber. C 44.6, H 4.3, S 51.1, M. 188. Gef. C 44.4, H 4.7, S 50.8, M. 176, 180.

2.6-Diphenyl-thiopyranon (IV).

Die folgenden Vorschriften geben keine völlige Sicherheit, daß nur jeweils die eine oder die andere Modifikation entsteht; manchmal wurde ein Gemisch beider erhalten, das dann nur schwer trennbar, aber zur Dehydrierung direkt verwendbar ist.

Modifikation A: Man löst 40 g Natriumacetat (wasserfrei) und hierauf 50 g reines Dibenzal-aceton in 400 ccm siedenden ca. 90-proz. Alkohols und leitet unter Sieden am Rückfluß etwa 5 Stdn. Schwefelwasserstoff durch die Lösung, deren gelbe Farbe während der Reaktion schwächer wird. Nach einigem Stehen in der Kälte scheidet sich das Diphenyl-thiopyranon teilweise krystallisiert ab; dieser Anteil ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther meist rein. Der Rest des Reaktionsproduktes wird aus der alkohol. Lösung durch Wasserzusatz ausgeschieden; er enthält gelbliche, harzige Nebenprodukte, von denen er durch mehrfaches Krystallisieren aus Äther mit Tierkohle befreit wird. Sehr reine Präparate erhält man durch nochmaliges Krystallisieren aus hochsiedendem Ligroin. Farblose, glänzende, rhombische Nadeln. Schmp. 113—114°.

0.0116, 0.0157 g Sbst. in 0.0809, 0.1020 g Campher: Δ 21°, 23°. $C_{17}H_{16}OS$. Ber. C 76.1, H 6.0, S 12.0, M. 268.3. Gef. C 76.1, H 6.1, S 12.1, M. 274, 268.

Modifikation B: Darstellung ebenso, nur unter Verwendung von 75 g Natriumacetat; Versuchsdauer hier nur ca. 2—3 Stdn.; derbe, farblose, durchsichtige, trikline¹¹⁾ Krystalle. Schmp. 87—88°.

0.0192, 0.0258 g Sbst. in 0.1659, 0.0999 g Campher: Δ 17.5°, 38.5°. Gef. C 76.0, H 6.0, S 12.2, M. 264, 268.

Die Gesamtausbeute beträgt nach beiden Vorschriften 80—90% d. Th.

Beide Formen sind sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, in Methyl- und Äthylalkohol in der Wärme leicht, in Äther und Schwefelkohlenstoff schwerer, in Ligroin schwer, in Wasser unlöslich. Heiße Säuren, auch in alkohol. Lösung, oder Laugen greifen nicht an. In Berührung mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle sofort intensiv carminrot und gehen langsam mit äußerst intensiv dunkelroter Farbe in Lösung. Näheres in der letzten der nachfolgenden Abhandlungen.

Phenyl-hydrazon von „A“: 0.5 g Substanz „A“ in Alkohol mit 0.3 g reinem Phenyl-hydrazin und 2 Tropfen 2-n. Natronlauge; nach 2-tägigem Stehen quantitative Ausscheidung des Phenyl-hydrazons. Feine, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 155° bis 156°; Schmelze trübe, bei 190° Zersetzung.

$C_{23}H_{22}N_2S$. Ber. N 7.8. Gef. N 7.8.

Phenyl-hydrazon von „B“: Darstellung aus „B“ entsprechend, aber 3 Tage und ohne Umkrystallisieren, da gegen Kochen in Alkohol empfindlicher. Schmp. 142° bis 145° (unt. Zers.).

$C_{23}H_{22}N_2S$. Ber. N 7.8. Gef. N 7.9.

Semicarbazon von „A“: 0.33 g Semicarbazid-Hydrochlorid in wenig Wasser, 0.74 g Natriumacetat in verd. Alkohol und 0.8 g Substanz „A“ in Alkohol werden zu-

¹¹⁾ Nähere krystallographische Angaben über beide Formen, die wir der Liebenswürdigkeit von Hrn. Prof. Valeton verdanken, siehe: P. Nachtwey, Inaug.-Dissertat., Breslau 1924.

sammengegeben. Nach wenigen Minuten beginnt Krystall-Ausscheidung. Nach 2 Stdn. wird diese isoliert und aus Alkohol krystallisiert. Schmp. 206—207° (unt. Zers.).

$C_{18}H_{18}ON_2S$. Ber. C 66.4, H 5.9, N 12.9, S 9.9. Gef. C 66.7, H 6.3, N 12.8, S 9.9.

Semicarbazon von „B“ bildet sich entsprechend, seine Krystallisation stößt aber auf Schwierigkeiten.

2.6-Diphenyl-thiopyranon-sulfon der „A“-Reihe.

Substanz „A“ wird in Eisessig, 10 ccm je Gramm, gelöst, Perhydrofl bis zur beginnenden Trübung zugetropft und bei Zimmertemperatur 2—3 Tage stehen gelassen, wobei in guter Ausbeute Büschel von feinen, weißen Nadeln auskrystallisieren. Diese schmelzen bei 134—135° unter starker Zersetzung; sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Es handelt sich um eine Additionsverbindung des Sulfons mit 1 Mol. H_2O_2 , die beim Verbrennen sich fast explosionsartig zersetzt.

$C_{17}H_{16}O_3S + H_2O_2$. Ber. C 61.1, H 5.4, S 9.6. Gef. C 61.1, H 5.7, S 9.7.

Löst man diesen Stoff in Alkohol, verdünnt mit Wasser und läßt unter häufigem Schütteln stehen, so besteht der Niederschlag, der zuerst ölig ist, aber bald krystallisiert, aus dem reinen Sulfon der „A“-Reihe, während im Filtrat Wasserstoffsperoxyd durch alle üblichen Reaktionen deutlich nachweisbar ist. Das reine Sulfon schmilzt, im Vakuum getrocknet, bei 235°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist etwas bräunlichgelb gefärbt, was aber auf Verunreinigungen beruhen kann.

$C_{17}H_{16}O_3S$. Ber. C 68.0, H 5.4, S 10.7. Gef. C 67.9, H 5.5, S 10.8.

2.6-Diphenyl-thiopyranon-sulfon der „B“-Reihe: Darstellung entsprechend aus „B“. Die Additionsverbindung mit Wasserstoffsperoxyd schmilzt bei 123°. (Gef. C 61.0, H 5.5, S 9.7.)

Das reine Sulfon bildet weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 196°. (Gef. C 68.0, H 5.3, S 10.6.)

2.6-Diphenyl-thiopyranon-sulfoxyd der „A“-Reihe.

0.54 g Substanz „A“ werden in 8 ccm Äther gelöst, mit etwas Wasser unterschichtet, und 0.64 g Brom zusammen mit etwas Wasser zugesetzt. Das Sulfoxyd scheidet sich fast sofort als weißer, krystalliner Niederschlag ab, der zwischen den beiden Schichten schwimmt. Man löst ihn in heißem Chloroform, setzt heißen Tetrachlorkohlenstoff bis zur beginnenden Ausscheidung hinzu; in der Kälte erhält man so rein weiße, glänzende Kryställchen. Schmp. 196—198°. Die heiß-gesättigte alkohol. Lösung läßt in der Kälte zunächst nichts auskrystallisieren, erst bei nochmaligem Erwärmen auf 30—40° erfolgt die Ausscheidung schnell. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure hell-orange.

0.27 g Substanz „A“ wurden mit 0.2 g reinem Pyridin in Eisessig gelöst und 0.32 g Brom in etwas Eisessig zugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird mit 50 ccm Wasser versetzt; die ölige Ausscheidung erstarrt nach Übersättigen mit Ammoniak. Nach Krystallisieren wie oben wurde das gleiche Sulfoxyd vom Schmp. 196—198° erhalten.

0.0198, 0.0157 g in 0.1097, 0.1599 g Campher: Δ 25.5°, 13.7°.
 $C_{17}H_{16}O_2S$. Ber. C 71.8, H 5.7, S 11.3, M. 284.3. Gef. C 71.8, H 5.5, S 11.5, M. 283.1, 286.7.

2.6-Diphenyl-thiopyranon-sulfoxyd der „B“-Reihe: Darstellung entsprechend aus „B“; Krystallisation nur aus Alkohol. Kleine,

derbe, in reinem Zustand farblose, oft aber etwas gelbliche Kryställchen. Schmp. 136—137°. (Gef. C 71.8, H 5.6, S 11.4.)

Jedes der Sulfoxyde gibt, mit Eisessig-Perhydrol wie die Muttersubstanz behandelt, das entsprechende Sulfon, zunächst wieder in Form der Additionsverbindung mit Wasserstoffsuperoxyd. Wird jedes der Sulfoxyde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol erhitzt und dann einige Tropfen Natronlauge zugegeben, so geht alles mit gelber Farbe in Lösung, wobei sich ein feiner, weißer, anorganischer Niederschlag ausscheidet, der in Wasser nach Oxydation Schwefelsäure-Reaktion gibt. Die alkohol. Lösung läßt auf Wasserzusatz einen gelben, flockigen Niederschlag ausfallen, welcher nach Krystallisation aus Methylalkohol als reines Dibenzal-aceton identifiziert wurde. Das wäßrig-alkoholische Filtrat entwickelt beim Ansäuern Schwefelwasserstoff. Das gleiche Verhalten zeigen auch die beiden oben beschriebenen Sulfone.

Brom-Substitution an den Sulfoxyden gelang nicht, wohl aber bei den Sulfonen:

2.6-Diphenyl-3.5-dibrom-thiopyranon-sulfon der „B“-Reihe.

Das Sulfon der „B“-Reihe wird in der nötigen Menge Chloroform bei ca. 40° gelöst, 4 Atome Brom zugegeben und bei der genannten Temperatur stehen gelassen, wobei allmählich Aufhellung unter Bromwasserstoff-Entwicklung und Ausscheidung des Bromierungsproduktes einsetzt; nachdem die Bromfarbe fast verschwunden ist, wird abgekühlt und der Niederschlag aus Eisessig krystallisiert. Ausbeute gut. Feine, farblose, verfilzte Nadeln. Schmp. 234—235°. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich.

$C_{27}H_{14}O_3Br_2S$. Ber. Br 34.9, S 7.0. Gef. Br 35.1, S 7.2.

2.6-Diphenyl-3.5-dibrom-thiopyranon-sulfon der „A“-Reihe wird entsprechend gewonnen und schmilzt bei 247°.

Versuche zur Einführung nur eines Bromatoms ergaben Gemische von Dibromprodukt und Ausgangsstoff.

Dehydrierung des 2.6-Diphenyl-thiopyranons.

Diese führt bei beiden Formen „A“ und „B“ in völlig gleicher Weise zu den gleichen Stoffen. 16 g des Thiopyranons werden in Benzol gelöst und mit 45 g Phosphorpentachlorid versetzt; es tritt sofort lebhaft Chlorwasserstoff-Entwicklung ein, nach deren Nachlassen am Steigrohr auf dem Wasserbad erwärmt wird; dabei scheiden sich die braunen Additionsverbindungen der Dehydrierungsprodukte mit Phosphorpentachlorid ab; falls die Masse zu breiig wird, so schüttele man kräftig um und setze nötigenfalls noch etwas Benzol zu. Nach Beendigung der Reaktion (ca. $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stdn.) wird der braune Niederschlag schnell abgesaugt, mit Benzol gewaschen und in Alkohol eingetragen; die von selbst warm gewordene Lösung wird abgekühlt, reichlich mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Öl sofort mit Äther aufgenommen. Die klare, etwas grünlich gefärbte wäßrige Schicht scheidet nach Stehen, schnell auf Zusatz von Natriumacetat, das Diphenyl-thiopyron als voluminösen Niederschlag aus; aus der ätherischen Schicht gewinnt man das rohe 2.6-Diphenyl-3-chlor-thiopyron. Die Ausbeute an dem chlor-freien Diphenyl-thiopyron beträgt 15—25%, die an dem chlor-haltigen ist höher. Anwendung von nur 3 Mol. Phosphorpentachlorid verringert die Gesamtausbeute.

2.6-Diphenyl-1-thiopyron (V).

Die völlige Entfärbung des Rohproduktes gelingt am besten durch kurzes Aufkochen in Eisessig mit etwas Perhydrol. Aus Methylalkohol oder Ligroin lange, farblose Nadeln. Schmp. 132—133°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform; Lösung in konz. Schwefelsäure schwach gelblich, mit schwacher grünlicher Fluorescenz. Die Lösung in heißem Alkohol bleibt bei Zusatz von konz. Salzsäure in der Wärme klar und läßt in der Kälte das Chlorhydrat in derben Nadeln auskrystallisieren, welche sich auf Zusatz von etwas Wasser zunächst klar lösen und erst nach einigem Stehen hydrolysieren. (Oxim siehe nächste Abhandlung.)

$C_{17}H_{14}OS$. Ber. C 77.2, H 4.6, S 12.1. Gef. C 77.2, H 4.7, S 12.2.

2.6-Diphenyl-3-chlor-1-thiopyron.

Nach Verdampfen des Äthers (siehe oben) bleibt ein gelbbraunes Öl, das beim Verreiben mit Methylalkohol fest wird. Man krystallisiert aus Äther, dann aus Methylalkohol oder Ligroin. Feine, farblose Nadeln. Schmp. 119—120°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie beim Vorigen. Die Lösung in heißem Alkohol mit konz. Salzsäure läßt, etwas schwerer, in der Kälte das Chlorhydrat auskrystallisieren, das auf Zusatz von etwas Wasser einen Augenblick in Lösung geht, aber dann sofort hydrolysiert wird.

$C_{17}H_{11}OCIS$. Ber. Cl 11.9, S 10.7. Gef. Cl 11.6, S 10.8.

2.6-Diphenyl-1-thiopyron-dibromid: Wird eine Lösung von Diphenyl-1-thiopyron in trockenem Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder in Eisessig mit einer Lösung von Brom im gleichen Mittel versetzt, so fällt sofort ein aus verfilzten Nadeln bestehender, braunroter Niederschlag. Zur Darstellung des Stoffes setzt man am besten 2 Atome Brom zu und läßt etwa 1 Stde. stehen. Löst man den Niederschlag in viel heißem Benzol, so erhält man eine hellgelbe Lösung, welche beim Abkühlen, ohne selbst ihre Farbe zu verändern, die dunkelroten Nadeln auskrystallisieren läßt; die Erscheinung ist sehr auffällig. Das so gewonnene Dibromid bildet bräunlichrote Nadeln mit weißlichem Oberflächenglanz; Schmp. 171°. Ziemlich beständig, auch beim Aufbewahren; kaltes Wasser zersetzt nicht. Beim Kochen mit Wasser oder wasserhaltigem Alkohol wird dagegen das Diphenyl-thiopyron zurückgebildet, ebenso bei längerem Kochen mit Eisessig.

$C_{17}H_{12}OBr_2S$. Ber. Br 37.7, S 7.6. Gef. Br 37.3, S 7.6.

2.6-Diphenyl-thiopyron-sulfon (VI).

a) 0.5 g Diphenyl-1-thiopyron werden bei Zimmertemperatur in 10 ccm Eisessig gelöst und überschüssiges Perhydrol bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Wird nun erhitzt und in mäßigem Sieden erhalten, so verschwindet zunächst etwaige Verunreinigungsfarbe; dann aber färbt sich die Lösung nach und nach gelb. Wird nach $\frac{1}{2}$ Stde. eine Probe abgekühlt und mit etwas Wasser versetzt, so besteht die Ausscheidung noch aus einem Gemisch von Sulfon und Ausgangsstoff; durch Krystallisieren aus Alkohol wurde der reine Ausgangsstoff isoliert. Erst nach $\frac{3}{4}$ —1 Stde. Erhitzen ist die Oxydation beendet; das Sulfon krystallisiert in der Kälte aus. Citronengelbe, glänzende Nadeln aus Alkohol oder Ligroin. Schmp. 144—145°. Tierkohle ändert die Farbe nicht. Die Ausbeute wechselt etwas, da ein Teil der Substanz völlig zerstört wird; man erkennt das daran, daß das mit Wasser versetzte Filtrat des Oxydationsgemisches stets Schwefelsäure enthält.

b) Um vom Ausgangsstoff IV zu dem Sulfon zu gelangen, ist folgender Weg viel besser, welcher die in schlechter Ausbeute verlaufende Darstellung von V umgeht: Das oben beschriebene farblose 3,5-Dibrom-2,6-diphenylthiopyranon-sulfon wird mit Pyridin kurz aufgeköcht, wobei sofort eine intensiv gelbe Lösung entsteht, nach Abkühlen und Wasserzusatz scheidet sich das Sulfon VI als gelber, bald krystallisierender Niederschlag ab. Aus Alkohol erhält man die gleichen gelben Nadeln wie nach a; Schmp. 144—145°, Misch-Schmp. keine Depression. Das Ergebnis ist das gleiche bei Verwendung beider stereoisomeren Formen des Dibrom-thiopyranon-sulfons.

Das Diphenyl-thiopyron-sulfon ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther, schwerer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Schon äußerst verd. Lösungen in konz. Schwefelsäure zeigen prachtvolle, rotviolette Farbe; diese ist, abgesehen von dem tieferen Ton, auch viel intensiver als bei Dibenzal-aceton in gleicher Konzentration. Beim Verdünnen mit Wasser wird das unveränderte Sulfon zurückgewonnen.

Wird die warme alkohol. Lösung des Sulfons mit einigen Tropfen alkohol. Lauge versetzt, so tritt vorübergehend eine grüne Trübung, dann bräunliche Färbung der Lösung auf, durch Wasserzusatz ein etwas bräunlicher Niederschlag, der nach Krystallisation aus Methylalkohol als Dibenzal-aceton identifiziert wurde; das angesäuerte Filtrat gibt Schwefelsäure-Reaktion.

$C_{17}H_{12}O_3S$: Ber. C 68,9, H 4,1, S 10,8. Gef. C 69,1, H 4,5, S 10,7.

2,6-Diphenyl-3-chlor-1-thiopyron-sulfon.

Wurde aus Diphenyl-3-chlor-1-thiopyron durch Oxydation wie beim Vorigen unter a erhalten und bildet aus Alkohol hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 163°. Lösung in konz. Schwefelsäure intensiv rot.

$C_{17}H_{11}O_3ClS$. Ber. Cl 10,7, S 9,7. Gef. Cl 10,8, S 9,6.

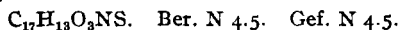
Der gleiche Stoff entstand wie folgt: Das chlor-freie Diphenylthiopyron-sulfon (VI) wird in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst und etwa 1 Stde. Chlor eingeleitet, wobei nach kurzer Zeit Chlorwasserstoff-Entwicklung beginnt. Die Lösung wird verdampft, der Rückstand mit Methylalkohol verrieben und mehrmals aus Alkohol krystallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 163°.

Das Chlor wird also nur von einer Doppelbindung des Sulfons VI aufgenommen und dann alsbald Chlorwasserstoff abgespalten. Hierzu sei bemerkt, daß wir auch bei der Einwirkung von Chlor auf Dibenzal-aceton die Angaben von Hellthaler¹²⁾ (die deshalb aber nicht bestritten werden sollen) nicht reproduzieren konnten; wir erhielten in keinem Falle ein Tetrachlorid, sondern nur ein Dibenzalaceton-dichlorid, farblose Nadeln vom Schmp. 128—129°, die sich in konz. Schwefelsäure hell-orangerot lösen und beim Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat Dibenzal-monochloraceton, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 78—79°, liefern. Das sichtbare Absorptionsspektrum der benzolischen Lösung des 2,6-Diphenyl-3-chlor-thiopyron-sulfons zeigt weitgehende Übereinstimmung mit dem einer äquivalenten Lösung des genannten Dibenzal-monochloracetons, das sich von ersterem durch das Fehlen der SO_2 -Brücke unterscheidet. Näheres über Lichtabsorption später.

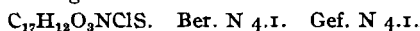
¹²⁾ A. 406, 151 [1914].

Bei Einwirkung von Brom auf das Sulfon VI wurden keine einheitlichen Produkte erhalten; wahrscheinlich entstehen Gemische von Brom-Additions- mit einfachen und zweifachen Brom-Substitutionsprodukten.

Oxim des Diphenyl-thiopyron-sulfons entsteht durch 1-stdg. Kochen des Sulfons in alkoholischer Lösung mit $1\frac{1}{4}$ Mol. Hydroxylamin-Hydrochlorid und 2 Mol. Natriumacetat. Ausscheidung durch Wasserzusatz und Krystallisieren aus Benzol mit nachträglichem Ligroin-Zusatz. Hellgelbe, feine, verfilzte Nadelchen. Schmp. $186-187^{\circ}$, Zersetzung bei 165° beginnend.



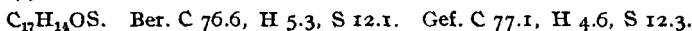
Oxim des Diphenyl-chlor-thiopyron-sulfons: Darstellung entsprechend, Krystallisation aus verd. Methylalkohol. Schwach gelbliche Blättchen; Schmp. 211° , Zersetzung schon bei 180° beginnend.



Einwirkung von Brom auf 2.6-Diphenyl-thiopyranon.

Wird eine Chloroform-Lösung des Thiopyranons mit überschüssigem Brom in Chloroform behandelt, so scheidet sich in kurzer Zeit Dibenzal-aceton-tetrabromid fast quantitativ ab, wobei gleichzeitig Geruch nach Bromschwefel auftritt.

0.27 g des Thiopyranons „A“ wurden in 4 ccm Chloroform gelöst, 0.32 g Brom mit wenig Chloroform hineingespült und in der Kälte stehen gelassen. Die Bromwasserstoff-Entwicklung trat schnell ein; nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. begann aus der gelben, klaren Lösung ein bräunlichgelber, halogenhaltiger Niederschlag sich auszuschleiden; nach einigem Stehen vermehrte sich dieser nicht mehr. Der Niederschlag wurde in wenig heißem Alkohol gelöst: beim Abkühlen krystallisierten schön goldgelbe, feine glänzende Nadeln; Ausbeute 0.07 g. Dieser Stoff wurde noch zweimal aus dem Ausgangsstoff „A“, einmal aus dem Ausgangsstoff „B“ erhalten, manchmal zusammen mit etwas Dibenzalaceton-tetrabromid, das durch seine Unlöslichkeit in Alkohol leicht zu entfernen war. Schmp. des gelben Stoffes 142° ; Lösung in konz. Schwefelsäure orangerot, aber weit weniger intensiv als die von IV.



Die Analyse würde erheblich besser auf VI als auf VII stimmen; aber für die Existenz zweier verschiedener Stoffe der Formel VI, oder für die Entstehung eines Stoffes von dieser Zusammensetzung, aber anderer Konstitution unter den angegebenen Bedingungen fehlt jeder Anhaltspunkt; höhermolekular kann der Körper nach seinen Löslichkeitsverhältnissen kaum sein. Wir halten daher Formel VII für die wahrscheinlichste; vergl. Einleitung.

Weitere äußerst zahlreiche Versuche ergaben den Stoff nicht wieder, trotz aller denkbaren Änderungen in Temperatur, Brommenge, Konzentration, Lösungsmittel usw. und trotz sorgfältiger Reinigung aller Reagenzien. Meist entstand eine braune Lösung, die beim Verdampfen einen bräunlich-gelben, amorphen, in Alkohol unlöslichen Rückstand ließ. Folgender Versuch war jedesmal reproduzierbar: Bromierung zunächst mit nur 2 Atomen Brom, nach 1—2 Stdn. scharfe Kühlung und Zugabe von 1 Atom Brom; Ausscheidung von ein wenig eines bräunlichgelben Niederschlages, der in Alkohol nur eine dunkelgrüne Lösung, aber keine Krystalle gab. Bromierung in Chloroform in Gegenwart von Wasser gab einmal, aber nicht reproduzierbar, farblose Nadeln vom Schmp. $173-174^{\circ}$, die nach Analyse und Verhalten ein in 3 monobromiertes Sulfoxyd sein könnten.

Bei Übertragung der Einlagerung von Schwefelwasserstoff auf Dibenzal-dibrom-aceton oder Dibenzal-monochloraceton wurde ein rötliches Öl abgeschieden, das zwar hart wurde, aber in Alkohol unlöslich war und keine Krystalle gab.

Anhang.

2.6-Diphenyl-pyranon das Sauerstoff-Isologe von IV — wurde von Petrenko-Kritschenko⁵⁾ dadurch gewonnen, daß Aceton-dicarbonssäure mit Benzaldehyd und Chlorwasserstoff kondensiert, die entstandene Diphenylpyranon-dicarbonssäure mit Sodalösung aufgenommen und durch Ansäuern ausgefällt wurde; sie spaltet beim Stehen ihre Carboxyle ab, wobei aber unter dem Einfluß der Säure schon ein erheblicher Teil in Dibenzal-aceton übergeht. Besser ist es daher, die Sodalösung der Säure, nach Ausäthern des überschüssigen Benzaldehyds, einfach zum Sieden zu erhitzen, wodurch die Entcarboxylierung in alkalischem Medium, demnach unter Vermeidung von Ringöffnung, erfolgt und das Diphenyl-pyranon sich als Öl ausscheidet, das in der Kälte erstarrt und aus Alkohol krystallisiert wird. Ausbeute aus 30 g roher Aceton-dicarbonssäure 30 g Diphenyl-pyranon.

Wir erhielten so aber nicht glatt die von Petrenko-Kritschenko beschriebenen Nadeln vom Schmp. 130°, sondern bei einem Versuch kleine derbe Platten, die konstant und scharf bei 74—75° schmolzen, bei anderen Versuchen Gemische, die unscharf zwischen 60 und 70° schmolzen, und aus denen durch wiederholtes Krystallisieren die Nadeln vom Schmp. 130° isoliert wurden. Es besteht kein Zweifel, daß es sich hier um die gleiche Stereoisomerie wie bei dem Schwefel-Isologen handelt; dies geht auch schon daraus hervor, daß alle genannten Präparate durch verd. alkohol. Salzsäure glatt in reines Dibenzal-aceton übergeführt werden, ganz wie Petrenko-Kritschenko es für das seinige beschreibt. Auch der Unterschied in der äußeren Krystallform beider Modifikationen ist der gleiche wie in der Thio-Reihe. Versuche zur Dehydrierung mittels Phosphorpentachlorids, wie bei IV, ergaben nur minimale Mengen eines gelben Niederschlages, so daß eine Darstellung von Diphenyl-pyranon auf diesem Wege nicht in Frage kommt.

2.6-Diphenyl-pyranon-dibromid: Werden zur trocknen Chloroform-Lösung von Diphenyl-pyranon mehr als 2 Atome Brom zugefügt, so krystallisiert das früher beschriebene gelbe Additionsprodukt (wahrscheinlich Tetrabromid) in Nadeln aus. Mit weniger als 2 Atomen Brom findet zunächst keine Ausscheidung statt, nach kurzer Zeit beginnen aber braunrote, äußerst feine, zu einer schwammartigen Masse vereinigte Nadeln sich auszuscheiden; die Abscheidung dauert längere Zeit an. Wird zunächst wie oben das gelbe Tetrabromid ausgefällt und dann das Reaktionsgemisch gelinde erwärmt, so gehen die gelben Krystalle unter Entwicklung von Bromdampf in Lösung; in der Kälte erfolgt dann Ausscheidung des roten, schwammigen Produktes, das, nach etwa 1 Stde. durch Absaugen, Abpressen und Stehen im Vakuum-Exsiccator rein isoliert, sich als Dibromid erwies; Schmp. 165—166°.

$C_{17}H_{12}O_2Br_2$. Ber. C 50.0, H 3.0, Br 39.2. Gef. C 50.2, H 3.1, Br 39.0.

Das isolierte gelbe Tetrabromid gibt an der Luft, wie früher beschrieben, sofort Brom ab und färbt sich dabei dunkelbraunrot, offenbar infolge Bildung von Dibromid; jedoch wurde so kein reines Dibromid erhalten. Wird das rote Dibromid mit absolutem Alkohol gekocht, so geht es langsam in Lösung, in der Kälte krystallisiert das orangefarbene Bis-diphenylpyranon-Hydrotribromid (Schmp. 174—175°) aus. Wird letzteres mit wasserhaltigem Alkohol gekocht, so tritt Entfärbung und auf Wasserzusatz Ausscheidung von unverändertem Diphenyl-pyranon ein; wird dagegen die warme absolut-alkohol. Lösung des Hydrotribromids mit viel kaltem Wasser versetzt, so scheidet sich wieder ein durch Dibromid rot gefärbter Niederschlag aus. Diese Erscheinungen erklären sich dadurch, daß Wasser als solches das Hydrotribromid hydrolysiert und damit Brom aus dem bisherigen Anion verfügbar macht, während heißer Alkohol, als solcher, verfü-

bares¹³⁾ Brom zu Bromwasserstoff reduziert. Bei direktem Verkochen des Dibromids mit wasserhaltigem Alkohol tritt ebenfalls Entfärbung ein, nach Wasserezusatz Ausscheidung farbloser, aber halogen-haltiger Produkte; hier scheint also sekundär Substitution stattzufinden. Heißer Eisessig erzeugt aus dem Dibromid Hydrotribromid, wobei der Bromwasserstoff ebenfalls aus einem Teil der organischen Komponente stammen muß; desgleichen bildet sich bei längerem Liegen des Dibromids an der Luft teilweise Hydrotribromid.

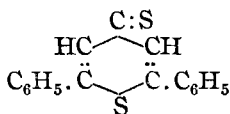
301. F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch: Bemerkungen zum Übergang von 4-Thiopyronen in Dipyrylene. Über Dithiopyrylene.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

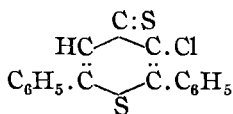
(Eingegangen am 9. Juni 1925.)

Kürzlich teilte A. Schönberg¹⁾ mit, daß die Darstellung von Dixanthylen aus Xanthion, die wir „vergeblich versucht“ hätten, durch Erhitzen von Xanthion mit Kupferpulver gelingt. Hr. Schönberg hat unsre Angaben²⁾ mißverstanden. Wir haben lediglich festgestellt, daß Xanthion, im Gegensatz zum 4-Thio-diphenyl-pyron, beim Erhitzen nicht freiwillig in Dixanthylen übergeht. Weitere Versuche zur Darstellung von Dixanthylen aus Xanthion haben wir nicht gemacht oder beschrieben; solche Darstellung ist auch ohne präparatives Interesse, da man ja Dixanthylen — wiederum im Gegensatz zu den Dipyrylenen — einfacher durch direkte Reduktion von Xanthion gewinnt. Übrigens ist die Schwefel-Abspaltung mit Kupfer eine altbekannte Reaktion, die auch von uns, mit negativem Ergebnis, beim 4-Thio-dimethyl-pyron versucht wurde³⁾. Dagegen ist Hrn. Schönbergs Versuch insofern von Interesse, als er den bisher ersten Fall darstellt, daß ein 4-Thio-pyron nicht ohne, wohl aber mit Kupfer in das Dipyrylen (in weiterem Sinne) übergeht.

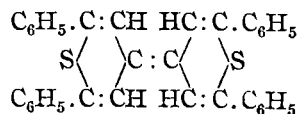
Das von uns neu dargestellte Dithio-flavon bleibt beim Erhitzen für sich ebenso unverändert wie Xanthion, obschon es, wie dieses, sich als Thio-keton verhält. Aber auch mit Kupfer konnten wir kein Produkt fassen. Es scheint, daß die „Dipyrylen-Reaktion“, wenn sie überhaupt eintritt, nur dann zu faßbaren Produkten führt, wenn der Ausgangsstoff bezüglich der Thioketon-Gruppe symmetrisch ist. So setzen sich 2.6-Diphenyl-



I.



II.



III.

dithiopyron (I) und 2.6-Diphenyl-3-chlor-dithiopyron (II) beide in der Hitze freiwillig um, aber nur das erstere gibt ein faßbares, wohldefiniertes Produkt, das Tetrphenyl-dithiopyrylen (III). Dieser Unterschied ist verständlich, wenn man bedenkt, daß aus unsymmetrischem Ausgangsstoff

¹³⁾ Hierzu gehört auch das locker addierte Dibromid-Brom, nicht dagegen das Hydrotribromid-Brom; letzteres ist, wie zu beachten, nicht an die organische Molekel, sondern an das Brom-Anion des polaren Salzes addiert und durch Alkohol als solchen meist weniger angreifbar.

¹⁾ A. Schönberg, B. 57, 2133 [1924].

²⁾ F. Arndt, E. Scholz, P. Nachtwey, B. 57, 1904, 1910 [1924].

³⁾ a. a. O., S. 1908.